

⑤

Int. Cl.²:

C 01 B 17-04

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 23 29 608 A1

⑪

# Offenlegungsschrift 23 29 608

⑫

Aktenzeichen:

P 23 29 608.4-41

⑬

Anmeldetag:

9. 6. 73

⑭

Offenlegungstag:

9. 1. 75

⑮

Unionspriorität:

⑮ ⑮ ⑮

①

Bezeichnung:

Verfahren zur Reinigung von unter Druck stehenden Gasen

②

Anmelder:

Metallgesellschaft AG, 6000 Frankfurt

③

Erfinder:

Bratzler, Karl, Dipl.-Chem. Dr., 6380 Bad Homburg;  
Doerges, Alexander, Dipl.-Chem. Dr.; Schlauer, Johann, Dipl.-Ing.;  
6000 Frankfurt

DT 23 29 608 A1

2329608

METALLGESELLSCHAFT  
Aktiengesellschaft

Nr. 7199 LÖ

Frankfurt/Main, den 7. Juni 1973  
-DrLa/HSz-

### Verfahren zur Reinigung von unter Druck stehenden Gasen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von unter Druck stehenden Gasen durch physikalische Absorption der sauren Gasbestandteile, insbesondere des Schwefelwasserstoffs mit anschließender Regeneration des Waschmittels durch Entspannen auf Normaldruck, Begasen des Waschmittels mit einem inerten Gas bei normaler oder erhöhter Temperatur, Kreislaufführung und Wiederverwendung des regenerierten Waschmittels und Behandlung des schwefelwasserstoffreichen Abtriebgases der Regeneration zu Elementarschwefel in einem nachgeschalteten Claus-Prozeß.

In der Technik der Gasreinigung werden Gase durch Absorptionsprozesse, d.h. durch Waschung mit geeigneten Lösungsmitteln, gereinigt. Die dabei zu entfernenden Verunreinigungen sind vornehmlich saurer Natur, wie z.B. Schwefelwasserstoff, Kohlendioxid und andere Verbindungen.

In dem bekannten Kreislauf zwischen Absorption, in der das Waschmittel die sauren Gase  $H_2S$  und  $CO_2$  aus dem zu reinigenden Gas im Gegenstrom aufnimmt, und Regeneration, in der die gelösten sauren Gase durch Desorption wieder freigesetzt werden, gleichen sich die Absorber bei allen Waschverfahren weitgehend. Unterschiede bestehen hauptsächlich in der Art der Desorption. Diese kann durch Entspannen des mit den gasförmigen Verunreinigungen beladenen Waschmittels auf Atmosphärendruck mit anschließendem Austreiben (Strippen) der restlichen gelösten Bestandteile erfolgen.

- 2 -

409882/0474

Das Austreiben kann durch Erhitzen des Waschmittels oder mit Hilfe von Vakuum oder auch durch ein Fremdgas, z.B. Stickstoff, vorgenommen werden ("Chemie-Ingenieur-Technik", 40, (1968), Seiten 432 bis 440). Als Fremdgas hat Stickstoff den Vorteil der völligen chemischen Neutralität. Stickstoff steht jedoch oft nicht, oder nicht in ausreichender Menge zur Verfügung, abgesehen davon, daß seine Bereitstellung mit Kosten verbunden ist.

Andere Gase, wie Luft, Kohlendioxid oder deren Gemische, oder Rauchgase, die schon als Stripgas vorgeschlagen wurden, sind chemisch nicht ausreichend neutral. Kohlendioxidhaltige Gase wären bei der Regeneration alkalisch reagierender chemischer Waschlösungen ohnedies nicht verwendbar. Sie sind jedoch, ebenso wie Luft, schon zur Regeneration von physikalisch lösenden Waschmitteln vorgeschlagen worden.

Auch hat sich bei der Auswaschung von Schwefelverbindungen, insbesondere Schwefelwasserstoff aus Gasen gezeigt, daß die Regeneration der Waschlösung mit Luft oder Rauchgas zu Schwierigkeiten führt. In beiden Fällen reagiert der im Gas enthaltene Sauerstoff mit dem in der Waschlösung noch enthaltene Schwefelwasserstoff zu Elementarschwefel, der sich in der Lösung ausscheidet und Verstopfungen in den Leitungen und damit Stillstände der Anlage verursacht.

Die DT-OS 1 801 539 beschreibt eine spezielle Art der Regeneration bei einem Verfahren zum Reinigen technischer Gase durch Absorbieren der darin enthaltenen Verunreinigungen speziell des Kohlendioxids unter Druck in einem hochsiedenden, mit Wasser mischbaren, organischen Lösungsmittel, das durch Entspannen und/oder Abstreifen mit einem Inertgas regeneriert und danach in die Absorption zurückgeführt wird. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß aus den in das Verfahren ein-

tretenden Gasströmen der Wasserdampf mit dem Absorptionsmittel ausgewaschen wird, daß aus den das Verfahren verlassenden Gasströmen der Lösungsmitteldampf mit Wasser ausgewaschen wird und daß die aus diesen Waschstufen ablaufenden Gemische von Absorptionsmittel und Wasser gemeinsam in einer Abstreifdestillation aufgearbeitet werden, in der Abgas aus der Entspannungsregeneration als Abstreifmittel verwendet wird, und aus der als Sumpfprodukt reines Absorptionsmittel wiedergewonnen wird.

Diese Arbeitsweise ist jedoch nicht in allen Fällen anwendbar, insbesondere nicht bei der Reinigung von Gasen, die Schwefelwasserstoff enthalten, weil das Entspannungsgas immer gewisse, wenn auch geringfügige, Anteile Schwefelwasserstoff enthält, so daß das Waschmittel bei der Regeneration nicht völlig von Schwefelwasserstoff befreit werden kann. Dadurch wird auch bei der Wiederverwendung dieses Waschmittels im Absorptionsprozeß nicht die erforderliche Gasreinheit, speziell Schwefelwasserstofffreiheit, erreicht. Praktisch ist deshalb diese Arbeitsweise nur bei schwefelwasserstofffreien Gasen anwendbar.

Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, hat man den Vorteil der Billigkeit von Rauchgas dadurch auszunützen versucht, daß durch unterstöchiometrische Verbrennung eines schwefelfreien Brennstoffs (z.B. Erdgas, Flüssiggas) mit Luft ein praktisch sauerstofffreies Rauchgas erzeugt und dieses als Stripgas im Regenerationsprozeß des Waschmittels verwendet wird (DT-OS 2 124 056).

Diese Arbeitsweise erfordert jedoch eine besondere Verbrennungseinrichtung und einen Aufwand an Brennstoff. Hiervon abgesehen gelangen durch die Verwendung eines durch unterstöchiometrische Verbrennung erzeugten Rauchgases als Stripgas in unerwünschter Weise noch unverbrannte Kohlenwasserstoffe, vornehmlich Methan, in das schwefelwasserstoffhaltige Abgas der Regeneration, das einer Claus-Anlage zur Umwandlung des Schwefelwasserstoffs im Elementarschwefel zugeleitet wird.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, diese und andere Nachteile der bekannten Verfahren zu vermeiden. Das vorgeschlagene Verfahren soll auf eine einfache und wirtschaftliche Weise unter Druck stehende Gase durch physikalische Absorption reinigen, wobei anschließend das Waschmittel regeneriert und das schwefelwasserstofffreie Abtriebsgas der Regeneration in einem nachgeschalteten Claus-Prozeß zu Elementarschwefel umgesetzt werden soll.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man zum Begasen des entspannten Waschmittels das Abgas eines Claus-Prozesses verwendet, in welchem durch Nachverbrennung der Schwefelwasserstoff zu Schwefeldioxid umgesetzt wurde, durch Überleiten über eine Koksschicht bei Temperaturen von 200 bis 500° C von Schwefeltrioxid und Sauerstoff befreit worden ist und aus welchem das SO<sub>2</sub> durch Auswaschen in einer wäßrigen Alkalisalzlösung entfernt ist.

Nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird fortlaufend oder intermittierend ein geringer Teil des Waschmittels destillativ von gelöstem Schwefel befreit und dem Waschmittelkreislauf wieder zugeführt.

Die mit der Erfindung erzielten Vorteile bestehen insbesondere darin, daß es auf einfache und wirtschaftliche Weise gelingt, unter Druck stehende Gase durch physikalische Absorption zu reinigen und das Waschmittel zu regenerieren,

ohne daß die Regeneration durch Verstopfungen infolge Ausscheidens an Elementarschwefel behindert wird. Verstopfungen in den Leitungen und damit Stillstände der Anlage werden durch die Erfindung vermieden.

Die erfindungsgemäße Arbeitsweise erfordert keine besondere Verbrennungseinrichtung und keinen Aufwand an Brennstoff. Durch das neue Verfahren wird verhindert, daß noch unverbrannte Kohlenwasserstoffe, z.B. Methan, in das schwefelwasserstoffhaltige Abgas der Regeneration, das der Claus-Anlage zugeführt wird, gelangen.

Die im Abgas enthaltenen Spuren  $\text{SO}_2$  setzen sich beim Strippen des mit Schwefelwasserstoff beladenen Waschmittels mit  $\text{H}_2\text{S}$  zu Elementarschwefel um, der bei der angewandten Waschmittelsstriptemperatur in den für die Praxis in Betracht kommenden Waschmitteln mindestens bis zu 1 Gew.% löslich ist. Erfindungsgemäß wird ein geringer Teil des Waschmittels, der in der Größenordnung von weniger als 0,1 % liegt, kontinuierlich oder auch absatzweise durch Abdestillieren vom gelösten Schwefel gereinigt und dem Hauptwaschmittelstrom zugefügt, so daß der Spiegel des im Waschmittel gelösten Schwefels konstant und unter der Schwefelsättigungskonzentration bleibt.

Die Erfindung ist im folgenden Ausführungsbeispiel und in der Zeichnung beschrieben.

#### B e i s p i e l

Ein Erdgas, das 6,2 Vol.%  $\text{CO}_2$  und 7,0 Vol.%  $\text{H}_2\text{S}$  enthält und unter einem Druck von 76 at steht, wird durch Leitung 30 (siehe Fließschema) einem Waschturm 31 zugeführt, wo das Gas mit N-Methylpyrrolidon als Waschmittel auf einen Restgehalt von 1 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  gewaschen wird. Das Waschmittel wird dem Waschturm durch die Leitung 32 zugeleitet. Das beladene Waschmittel wird in einer ersten Entspannungsstufe 33 auf einen Druck von

6 at entspannt und in dem Entspannungsturm 34 entgast. Das frei werdende, vornehmlich Methan und etwas Kohlensäure und geringe Konzentrationen an  $H_2S$  enthaltende Entspannungsgas, wird durch Leitung 35 von einem Kompressor 36 angesaugt und von letzterem auf den Betriebsdruck komprimiert und durch Leitung 37 in den Sumpf des Waschturms 31 zurückgeführt.

Das auf 6 at entspannte Waschmittel wird sodann über Leitung 38 einer zweiten Entspannungsstufe 39 zugeführt, in der es auf Atmosphärendruck entspannt und anschließend durch Leitung 40 auf den Kopf des Regenerationsturms 41 geleitet wird.

Im Regenerationsturm 41 wird das Waschmittel mit Hilfe von erwärmtem Stripgas, das in der Hauptsache aus  $N_2$  und einem geringfügigen Anteil  $CO_2$  besteht, vom gelösten Schwefelwasserstoff freigestrippt und regeneriert. Das Stripgas wird dem Regenerierturm 41 nach vorhergehender Anwärmung auf Temperaturen von 100 bis  $120^\circ C$  in einem Anwärmer 42 durch Leitung 43 zugeleitet. Das ausgetriebene  $H_2S$ -haltige Gas wird nach Kühlung durch die Kühlvorrichtung 44 durch Leitung 24 der Claus-Anlage zugeleitet, in welchem der Schwefelwasserstoff mit  $SO_2$ , das durch Leitung 23 zugeführt wird, zu elementarem Schwefel umgesetzt wird.

Das zum Strippen verwendete Gas ist praktisch  $SO_2$ -freies Abgas der  $SO_2$ -Wäsche 6, die ein Teil der modifizierten Claus-Anlage und dieser nachgeschaltet ist. Die Claus-Anlage einschließlich  $SO_2$ -Nachwäsche besteht im wesentlichen aus dem Claus-Reaktor 1, dem Schwefelkondensator 2, dem Schwefelabscheider 3, der Nachverbrennungskammer 4, dem Koksfilter 5, dem Absorptionsturm 6 und dem Regenerationsturm 7.

Das Restgas des Claus-Prozesses wird aus dem Schwefelabscheider 3 in der Leitung 8 zu der Nachverbrennungskammer 4 geleitet und dort unter Zugabe eines vorzugsweise gasförmigen

Brennstoffs aus Leitung 9 und überschüssiger Luft aus Leitung 10 verbrannt, wobei nicht abgeschiedener Schwefel und nicht umgesetzter Schwefelwasserstoff in Schwefeldioxid überführt werden, aber auch kleine Mengen  $\text{SO}_3$  entstehen. Das Abgas dieser Nachverbrennung wird in der Leitung 11 gegebenenfalls unter Zwischenkühlung in das Koksfilter 5 geführt, in dem bei Temperaturen zwischen 200 und 500° C das  $\text{SO}_3$  zu  $\text{SO}_2$  reduziert und der überschüssige Sauerstoff unter Bindung zu  $\text{CO}_2$  aufgezehrt wird. Das Gas hat am Ausgang des Koksfilters 5 eine höhere Temperatur als am Eingang und enthält jetzt weder  $\text{SO}_3$  noch freien Sauerstoff. Es wird mit der Leitung 12 durch einen Wärmeaustauscher 13 und einen Kühler 14 etwa mit Umgebungstemperatur in den Absorptionsturm 6 über dessen Sumpf eingeleitet und mit regenerierter Absorptionslösung gewaschen. Am Kopf des Absorptionsturmes 6 strömt ein Abgas mit einem Schwefeldioxidgehalt unter 200 ppm ab. Es wird, soweit es nicht durch den Kamin 15 in die Atmosphäre abgeleitet wird, nach Anwärmen durch den Vorwärmer 42 durch Leitung 43 dem Regenerierturm 41 der Erdgaswäsche zugeleitet.

Die mit  $\text{SO}_2$  beladene Absorptionslösung, die eine wässrige Alkalisalzlösung einer schwachen Säure z.B. eine Lösung von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaAsO}_2$  ist, wird aus dem Sumpf des Absorptionsturms 6 in der Leitung 16 mittels Pumpe 17 durch den Wärmeaustauscher 18 auf den Kopf des Regenerationsturms 7 geleitet und fließt in diesem über Füllkörper abwärts zum Sumpf. Dort wird die Lösung mittels Heizvorrichtung 19 zum Sieden erhitzt, wodurch das absorbierte  $\text{SO}_2$  vollends ausgetrieben und von dem aufsteigenden Dampf aus der herabrieselnden Lösung abgestreift wird. Vom Kopf des Regenerationsturms 7 wird das aus Schwefeldioxid und Wasserdampf bestehende Abgas in der Leitung 20 zu dem Kondensator 21 geleitet, aus dem das niedergeschlagene Kondensat in der Leitung 22 auf den Regenerationsturm zurückgeführt wird.



Das verbleibende konzentrierte Schwefeldioxid wird in der Leitung 23 durch den Wärmeaustauscher 13 zum Claus-Reaktor 1 geführt. Diesem  $\text{SO}_2$ -Strom wird vor dem Eintritt in den Wärmeaustauscher 13 aus der Leitung 24 das zu verarbeitende schwefelwasserstoffhaltige Gas zugefügt.

Der Claus-Reaktor 1 mit dem zugehörigen Schwefelkondensator 2 und dem Schwefelabscheider 3 kann in bekannter Weise mehrstufig ausgebildet sein.

Die Umsetzung von  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{SO}_2$  im Claus-Reaktor erfolgt in bekannter Weise an einer vorzugsweise aus Bauxit bestehenden körnigen Kontaktmasse. Der in der Reaktion gebildete elementare Schwefel läuft aus dieser flüssig ab und wird aus dem Reaktor 1 in einer Leitung 23 zu dem Sammelbehälter 26 geführt. In diesem werden auch die Mengen flüssigen Schwefels, die im Schwefelkondensator 2 und im Schwefelabscheider 3 ausfallen, durch die Leitung 27 und 28 überführt.

P a t e n t a n s p r ü c h e

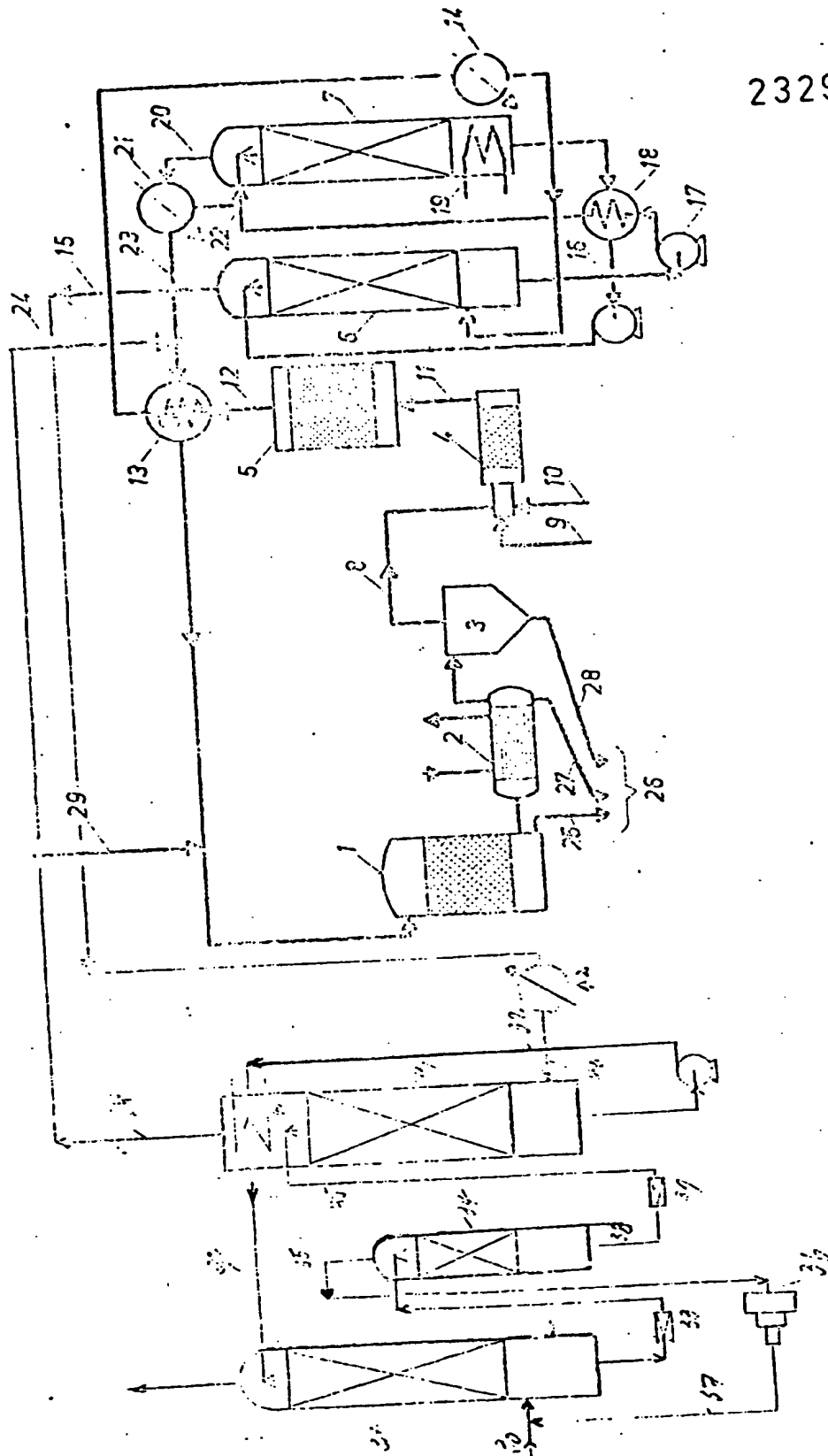
1) Verfahren zur Reinigung von unter Druck stehenden Gasen durch physikalische Absorption der sauren Gasbestandteile, insbesondere des Schwefelwasserstoffes mit anschließender Regeneration des Waschmittels durch Entspannen auf Normaldruck, Begasen des Waschmittels mit einem inerten Gas bei normaler oder erhöhter Temperatur, Kreislaufführung und Wiederverwendung des regenerierten Waschmittels und Verarbeitung des schwefelwasserstoffreichen Abtriebsgases der Regeneration zu Elementarschwefel in einem nachgeschalteten Claus-Prozeß, dadurch gekennzeichnet, daß man zum Begasen des entspannten Waschmittels das Abgas eines Claus-Prozesses verwendet, in welchem durch Nachverbrennung der Schwefeldampf und der Schwefelwasserstoff zu Schwefeldioxyd umgesetzt wurden, anschließend durch Überleiten über eine Koksschicht bei Temperaturen von 200 bis 500° C von Schwefeltrioxyd und Sauerstoff befreit worden ist und aus welchem das Schwefeldioxyd durch Auswaschen mit einer wäßrigen Alkalisalzlösung entfernt ist.

2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man fortlaufend oder intermittierend einen geringen Teil des Waschmittels destillativ von gelöstem Schwefel befreit und dem Waschmittelkreislauf des zu waschenden technischen Gases wieder zuführt.

<sup>10</sup>  
Leerseite

COPY

2329608



COPY

409882/0474

BAD ORIGINAL

BEST AVAILABLE COPY